

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-047180

(43)Date of publication of application : 12.02.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/62
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-200380

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.2002

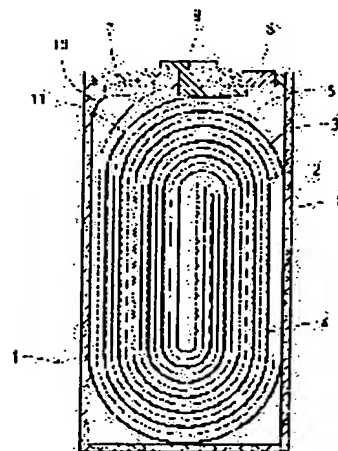
(72)Inventor : OKAMOTO TOMOHIITO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolytic solution battery whose safety characteristics at the time of overcharging is excellent.

SOLUTION: The first anode active material includes compound which is expressed by LiCoaNibM11-a-bO2 ($0 \leq a < 1$, $0 \leq b < 1$, $0.9 \leq a+b \leq 0.99$ and M1 is element chosen from B, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, Sn or W) or compound which is expressed by LiabMbMn2-a-bO4 ($0 < a \leq 0.2$, $0 < b \leq 0.15$ and M is element chosen from elements excluding Mn). The second anode active material includes compound which is expressed by LiCocM21-cPO4 ($0.5 \leq c \leq 1$ and M2 is element chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, W or Ge), compound which is expressed by LiMn2-dM3dO4 ($0 < d \leq 0.5$ and M3 is element chosen from Cr, Fe, Co, Ni, Cu or Zn) and compound which is chosen from LiNiVO4 .



1: Positive electrode
2: Negative electrode
3: Separator
4: Container
5: Positive terminal
6: Negative terminal
7: Positive lead
8: Negative lead
9: Positive current collector
10: Negative current collector
11: Positive active material
12: Negative active material
13: Separator
14: Container
15: Positive terminal
16: Negative terminal
17: Positive lead
18: Negative lead
19: Positive current collector
20: Negative current collector
21: Positive active material
22: Negative active material
23: Separator
24: Container
25: Positive terminal
26: Negative terminal
27: Positive lead
28: Negative lead
29: Positive current collector
30: Negative current collector
31: Positive active material
32: Negative active material
33: Separator
34: Container
35: Positive terminal
36: Negative terminal
37: Positive lead
38: Negative lead
39: Positive current collector
40: Negative current collector
41: Positive active material
42: Negative active material
43: Separator
44: Container
45: Positive terminal
46: Negative terminal
47: Positive lead
48: Negative lead
49: Positive current collector
50: Negative current collector
51: Positive active material
52: Negative active material
53: Separator
54: Container
55: Positive terminal
56: Negative terminal
57: Positive lead
58: Negative lead
59: Positive current collector
60: Negative current collector
61: Positive active material
62: Negative active material
63: Separator
64: Container
65: Positive terminal
66: Negative terminal
67: Positive lead
68: Negative lead
69: Positive current collector
70: Negative current collector
71: Positive active material
72: Negative active material
73: Separator
74: Container
75: Positive terminal
76: Negative terminal
77: Positive lead
78: Negative lead
79: Positive current collector
80: Negative current collector
81: Positive active material
82: Negative active material
83: Separator
84: Container
85: Positive terminal
86: Negative terminal
87: Positive lead
88: Negative lead
89: Positive current collector
90: Negative current collector
91: Positive active material
92: Negative active material
93: Separator
94: Container
95: Positive terminal
96: Negative terminal
97: Positive lead
98: Negative lead
99: Positive current collector
100: Negative current collector

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/02	H01M 4/02 C	5H029
H01M 4/58	H01M 4/58	5H050
H01M 4/62	H01M 4/62 Z	
H01M 10/40	H01M 10/40 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-200380 (P2002-200380)
 (22) 出願日 平成14年7月9日 (2002.7.9)

(71) 出願人 000004282
 日本電池株式会社
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1番地
 (74) 代理人 100096840
 弁理士 後呂 和男
 (74) 代理人 100097032
 弁理士 ▲高▼木 芳之
 (72) 発明者 岡本 朋仁
 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
 日本電池株式会社内

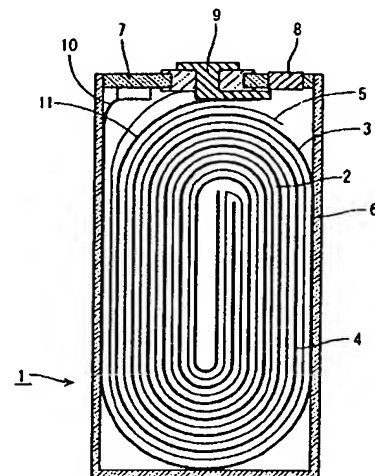
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は過充電時の安全性に優れた非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 第1の正極活物質として、 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_{1-a-b}\text{O}_2$ ($0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0.9 \leq a+b \leq 0.99$ 、Mは、B、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Wから選ばれる元素) で表される化合物、又は $\text{Li}_{1+a+b}\text{M}_b\text{Mn}_2-a-b\text{O}_4$ ($0 < a \leq 0.2$ 、 $0 < b \leq 0.15$ 、MはMn以外の元素) で表される化合物を含み、第2の正極活物質として、 $\text{LiCo}_c\text{M}_21-c\text{PO}_4$ ($0.5 \leq c \leq 1$ 、M2はTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、W、Geから選ばれる元素) で表される化合物、 $\text{LiMn}_2-d\text{M}_3d\text{O}_4$ ($0 < d \leq 0.5$ 、M3はCr、Fe、Co、Ni、Cu、Znから選ばれる元素) で表される化合物、及び LiNiVO_4 から選ばれる化合物を含む非水電解質電池である。



- 1…非水電解質電池
 2…負極群
 3…正極
 4…隔膜
 5…セパレータ
 6…電池ケース
 7…電解質
 8…安全弁
 9…負極端子
 10…正極リード
 11…負極リード

【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とからなる非水電解質電池において、前記正極活物質が第1の正極活物質と第2の正極活物質とを含み、前記第1の正極活物質は、一般式 $LiCo_aNi_bM_{1-a-b}O_2$

(ただし、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0.9 \leq a + b \leq 0.99$ 、M1は、B、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Wからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物、又は、一般式 $Li_{a+b}M_bMn_{2-a-b}O_4$ (ただし、 $0 < a \leq 0.2$ 、 $0 < b \leq 0.15$ 、MはMn以外の少なくとも一種の元素)で表される化合物を含み、前記第2の正極活物質は、一般式 $LiCo_cM_{2(1-c)}PO_4$ ($0.5 \leq c \leq 1$ 、M2はTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、W、Geからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物、一般式 $LiMn_{2-d}M_{3d}O_4$ ($0 < d \leq 0.5$ 、M3はCr、Fe、Co、Ni、Cu、Znからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物、及び $LiNiVO_4$ からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】

前記第1の正極活物質と、前記第2の正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合した正極合剤中における前記第2の正極活物質の含有量が、1重量%以上20重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオンと可逆的に電気化学的反応しうる正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出できる負極活物質を含む負極と、固体高分子電解質や有機溶媒を含む非水電解質とからなるリチウムイオン電池をはじめとする非水電解質電池は、高電圧、高エネルギー密度を備えるため、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等の電源として広く用いられている。

【0003】

前記正極活物質としては、高電圧、高エネルギー密度、優れた充放電サイクル特性を有することから、 $LiCoO_2$ 等のリチウム遷移金属複合酸化物が用いられている。

【0004】

前記リチウムイオン電池を過充電すると、正極活物質が

らはリチウムイオンが過剰に引き抜かれる結果、その結晶構造が不安定になり、結晶構造の変化に伴って急激に発熱するおそれがある。また、電解液が分解することにより発熱するおそれもある。

【0005】

このような問題を回避するため、現在、リチウムイオン電池には過充電を防止する保護回路が必ず組み込まれている。

【0006】

10 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、過充電を防止するための保護回路は複雑な制御技術を必要とするため、電池のトータルコストを増加させる要因となっている。また、実際に使用されるリチウムイオン電池は電池パック内に保護回路を配置しているため、その占有体積や質量により、電池の実質的なエネルギー密度を低下させてしまう。

【0007】

そこで、非水電解質電池に対する更なる小型化、低コスト化要求に応えるため、保護回路を備えなくとも過充電時の安全性が確保された非水電解質電池の開発が望まれている。

【0008】

本発明は上記のような事情に基づいて完成されたものであって、過充電時の安全性に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記の目的を達成するための手段として、請求項1の発明は、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とからなる非水電解質電池において、前記正極活物質が第1の正極活物質と第2の正極活物質とを含み、前記第1の正極活物質は、一般式 $LiCo_aNi_bM_{1-a-b}O_2$ (ただし、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0.9 \leq a + b \leq 0.99$ 、M1は、B、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Wからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物、又は、一般式 $Li_{a+b}M_bMn_{2-a-b}O_4$ (ただし、 $0 < a \leq 0.2$ 、 $0 < b \leq 0.15$ 、MはMn以外の少なくとも一種の元素)で表される化合物を含み、前記第2の正極活物質は、一般式 $LiCo_cM_{2(1-c)}PO_4$ ($0.5 \leq c \leq 1$ 、M2はTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、W、Geからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物、一般式 $LiMn_{2-d}M_{3d}O_4$ ($0 < d \leq 0.5$ 、M3はCr、Fe、Co、Ni、Cu、Znからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物、及び $LiNiVO_4$ からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする。

50 【0010】

第1の正極活物質として用いられる、一般式 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1-a-b}\text{O}_2$ (ただし、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0.9 \leq a+b \leq 0.99$ 、Mは、B、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Wからなる群から選択される少なくとも一種の元素) で表される化合物に対して、4.3V (vs. Li/Li^+) 以上の電位で充電を行うと結晶構造が変化し、過充電となる。これと同様に、 $\text{Li}_{a+b}\text{M}_b\text{Mn}_{2-a-b}\text{O}_4$ (ただし、 $0 < a \leq 0.2$ 、 $0 < b \leq 0.15$ 、MはMn以外の少なくとも一種の元素) で表される化合物では、4.5V (vs. Li/Li^+) 以上の電位で充電を行うと過充電となる。

【0011】

他方、第2の正極活物質として用いられる、一般式 $\text{LiCo}_c\text{M}_{2-c}\text{PO}_4$ ($0.5 \leq c \leq 1$ 、M2はTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、W、Geからなる群から選択される少なくとも一種の元素) で表される化合物では、過充電となる電位は5.2V (vs. Li/Li^+) 以上であり、一般式 $\text{LiMn}_{2-d}\text{M}_3\text{O}_4$ ($0 < d \leq 0.5$ 、M3は、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Znからなる群から選択される少なくとも一種の元素) で表される化合物では5.2V (vs. Li/Li^+) 以上であり、 LiNiVO_4 では5.0V (vs. Li/Li^+) 以上である。このように、第2の正極活物質において過充電となる電位は、第1の正極活物質と比べて貴なものとなっている。したがって、第1の正極活物質において過充電となる電位である4.3~5.0Vを超えて充電を行っても、第2の正極活物質は安全に充電されて充電電流を消費するので、第1の正極活物質が過充電時の電流により分解することが防止される。また、電解液の分解も抑制される。この結果、過充電時における正極活物質の分解反応に伴う発熱が抑制されることになり、過充電時における非水電解質電池の安全性が向上する。

【0012】

請求項2の発明は、請求項1に記載の非水電解質電池において、第1の正極活物質と、第2の正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合した正極合剤中における第2の正極活物質の含有量が、1重量%以上20重量%以下であることを特徴とする。

【0013】

正極合剤中における第2の正極活物質の含有量が1重量%未満であると、過充電時の電流を第2の正極活物質が消費することによる安全性向上の効果が十分に発現しないので好ましくない。一方、第2の正極活物質の含有量が20重量%を超えると、正極合剤中における第2の正極活物質の重量比率が大きくなりすぎる結果、放電容量が低下するので好ましくない。これは、第2の正極活物質の放電容量が、第1の正極活物質に比べて小さいため

である。

【0014】

なお、請求項1又は2に記載の非水電解質電池において、金属元素M1は、Mg、Mn、Snからなる群から選択される少なくとも一種の元素であることが好ましい。

【0015】

$\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1-a-b}\text{O}_2$ におけるM1として上記の金属元素を用いることにより、過充電時における安全性を保持したまま、放電容量やサイクル特性などの電池特性に優れ、加熱試験などの安全性についても良好な性能を備えた非水電解質電池を得ることができる。

【0016】

また、請求項1又は2に記載の非水電解質電池において、遷移金属元素M2はFeであることが好ましい。

【0017】

$\text{LiCo}_c\text{M}_{2-c}\text{PO}_4$ におけるM2としてFeを用いることにより、過充電時における非水電解質電池の安全性を保持したまま、放電容量やサイクル特性などの電池特性のバランスを用途、目的に応じて種々に変更することができる。

【0018】

さらに、請求項1又は2のいずれかに記載の非水電解質電池において、遷移金属元素M3が、Ni、Fe、Znからなる群から選択される少なくとも一種の元素であることが好ましい。

【0019】

$\text{LiMn}_{2-d}\text{M}_3\text{O}_4$ におけるM3として上記の金属元素を用いることにより、過充電時における非水電解質電池の安全性を保持したまま、放電容量やサイクル特性などの電池特性のバランスを用途、目的に応じて種々に変更することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を添付図面に基づいて説明する。

図1は、本発明の一実施形態である角形非水電解質電池の概略断面図である。この角形非水電解質電池1は、アルミニウム箔からなる正極集電体に正極合剤を塗布してなる正極3と、銅箔からなる負極集電体に負極合剤を塗布してなる負極4とがセパレータ5を介して巻回された扁平巻状電極群2と、非水電解液とを電池ケース6に収納してなる。

【0021】

電池ケース6には、安全弁8を設けた電池蓋7がレーザー溶接によって取り付けられ、負極端子9は負極リード11を介して負極4と接続され、正極3は正極リード10を介して電池蓋7と接続されている。

【0022】

本発明においては、正極活物質として、第1の正極活物

質と、第2の正極活物質とを用いることができる。

【0023】

本発明に係る第1の正極活物質としては、一般式 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{11-a-b}\text{O}_2$ (ただし、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0.9 \leq a+b \leq 0.99$ 、M1は、M1は、B、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Wからなる群から選択される少なくとも一種の元素) で表される、リチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{11-a-b}\text{O}_2$ は、リチウムイオンの吸蔵・放出能力に優れ、放電電位が高く、また、サイクル寿命にも優れている。 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{11-a-b}\text{O}_2$ は、M1として、B、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Wからなる群から選択される少なくとも一種の金属元素を添加することにより、結晶構造を安定させることができる。結晶構造が安定することにより、結晶構造の変化する電位が貴なものとなる結果、より貴な電位においても安全に充電を行うことができる。

【0024】

本発明に係る第1の正極活物質としては、一般式 $\text{Li}_{a+b}\text{M}_b\text{Mn}_{2-a-b}\text{O}_4$ (ただし、 $0 < a \leq 0.2$ 、 $0 < b \leq 0.15$ 、MはMn以外の少なくとも一種の元素、Mとしては特にAl、Co、Crが好ましい) で表される化合物を用いることができる。 $\text{Li}_{a+b}\text{M}_b\text{Mn}_{2-a-b}\text{O}_4$ の原料であるMnは、Co、及びNiと比べてコストが安く、埋蔵量も豊富なため、 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{11-a-b}\text{O}_2$ と比べて、容易にコストダウンを図ることができる。また、結晶構造が変化する充電電位が $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{11-a-b}\text{O}_2$ と比べて高いので、満充電時における安全性に優れる。

【0025】

本発明に係る第2の正極活物質としては、一般式 $\text{LiCo}_c\text{M}_21-c\text{PO}_4$ ($0 \leq c \leq 1$ 、M2はTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、W、Geからなる群から選択される少なくとも一種の元素) で表されるオリビン型の結晶構造を有する化合物を用いることができる。 $\text{LiCo}_c\text{M}_21-c\text{PO}_4$ では過充電となる電位が5.2V (vs. Li/Li⁺) なので、第1の正極活物質が過充電となる4.5V~5.2V (vs. Li/Li⁺) よりも貴な電位で充電を行っても、 $\text{LiCo}_c\text{M}_21-c\text{PO}_4$ が安全に充電されて過充電電流を消費するので、第1の正極活物質の分解、及び電解液の分解が抑制される結果、過充電時の安全性に優れた非水電解質電池を得ることができる。 $\text{LiCo}_c\text{M}_21-c\text{PO}_4$ は、M2として、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、W、Geからなる群から選択される少なくとも一種の元素を添加することにより、結晶構造を安定させることができる。結晶構造が安定することにより、

結晶構造が変化する電位が貴なものとなる結果、より貴な電位においても安全に充電を行うことができる。

【0026】

本発明に係る第2の正極活物質としては、一般式 $\text{LiMn}_{2-d}\text{M}_3\text{dO}_4$ ($0 < d \leq 0.5$ 、M3はCr、Fe、Co、Ni、Cu、Znからなる群から選択される少なくとも一種の元素) で表されるスピネル型の結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いることができる。 $\text{LiMn}_{2-d}\text{M}_3\text{dO}_4$ では過充電となる電位が5.2V (vs. Li/Li⁺) なので、第1の正極活物質が過充電となる4.5V~5.2V (vs. Li/Li⁺) よりも貴な電位で充電を行っても、 $\text{LiMn}_{2-d}\text{M}_3\text{dO}_4$ が安全に充電されて過充電電流を消費するので、第1の正極活物質の分解、及び電解液の分解が抑制される結果、過充電時の安全性に優れた非水電解質電池を得ることができる。 $\text{LiMn}_{2-d}\text{M}_3\text{dO}_4$ は、M3として、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Znからなる群から選択される少なくとも一種の元素を添加することにより、結晶構造を安定させることができる。結晶構造が安定することにより、結晶構造が変化する電位が貴なものとなる結果、より貴な電位においても安全に充電を行うことができる。

【0027】

本発明に係る第2の正極活物質としては、逆スピネル型の結晶構造を有する LiNiVO_4 を用いることができる。 LiNiVO_4 では過充電となる電位が5.0V (vs. Li/Li⁺) なので、第1の正極活物質が過充電となる4.5V~5.0V (vs. Li/Li⁺) よりも貴な電位で充電を行っても、 LiNiVO_4 が安全に充電されて過充電電流を消費するので、第1の正極活物質の分解、及び電解液の分解が抑制される結果、過充電時の安全性に優れた非水電解質電池を得ることができる。

【0028】

負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質ならどのような物質でも使用可能である。その中でも、コークス類、ガラス状炭素類、グラファイト類、難黒鉛化性炭素類、熱分解炭素類、炭素繊維、あるいは金属リチウム、リチウム合金、ポリアセン等を単独で又は二種以上を混合して使用することができる。特に、安全性の高さから炭素材料を用いるのが好ましい。

【0029】

非水電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、2-メチルγ-ブチロラクトン、アセチルγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサソラ

ン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等を単独で又は二種以上を混合して使用することができる。

【0030】

非水電解質の溶質としての電解質塩は、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_6\text{SO}_2)_2$ 等を単独で又は二種以上を混合して使用することができる。これらの中では LiPF_6 を用いるのが好ましい。

【0031】

また、上記電解質塩の代わりに又は補助的に固体のイオン伝導性ポリマー電解質を用いることもできる。この場合、非水電解質電池の構成としては、以下の組み合わせが挙げられる。正極と、負極と、セパレータと、有機又は無機の固体電解質と、溶媒のみ又は溶媒と電解質塩とからなる非水電解液との組み合わせ、又は、正極と、負極と、セパレータとしての有機又は無機の固体電解質膜と、溶媒のみ又は溶媒と電解質塩とからなる非水電解液との組み合わせが挙げられる。ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコール、これらの変性体などは、低密度で柔軟性を有するため、これらをポリマー電解質膜として巻回極板に使用する場合、好適に用いられる。さらに、電解質としては、ポリマー電解質以外にも、無機固体電解質や、有機ポリマー電解質と無機固体電解質との混合材料などを使用することができる。

【0032】

セパレータとしては、多孔性ポリ塩化ビニル、多孔性ポリエチレン、多孔性ポリプロピレンなどの多孔性ポリマーや、イオン伝導性ポリマー電解質膜を単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0033】

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではない。

<実施例1>

第1の正極活物質として $\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{Bo}_{0.05}\text{O}_2$ 5重量部と、導電剤のアセチレンブラック 5重量部と、第2の正極活物質として $\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$ 5重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン 5重量部とを混合し、N-メチルー2-ピロリドンに適宜加えて分散させ、正極合剤スラリーを調製した。このスラリーを厚さ20 μm のアルミニウム集電体に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレスで厚み1

80 μm になるように圧縮成型することにより正極を作製した。

【0034】

リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料90重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、N-メチルー2-ピロリドンに適宜加えて分散させ、負極合剤スラリーを調製した。このスラリーを厚さ10 μm の銅集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで厚み180 μm になるように圧縮成型することにより負極を作製した。

【0035】

セパレータには厚さ25 μm の微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。非水電解質としては、エチレンカーボネート(EC)と、エチルメチルカーボネート(EMC)とを体積比1:1の割合で混合し、これに電解質塩として LiPF_6 を濃度1.0mol/lで溶解したものを使用した。

【0036】

上述の構成要素を用いて、角形非水電解質電池を作製した。

【0037】

<実施例2ないし16>

第1の正極活物質として $\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{Bo}_{0.05}\text{O}_2$ を用いる代わりに、表1に示した化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例2ないし16の角形非水電解質電池を作製した。

【0038】

<実施例17>

第1の正極活物質として $\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{Bo}_{0.05}\text{O}_2$ を用いる代わりに、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ を用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例17の角形非水電解質電池を作製した。

【0039】

<比較例1>

第1の正極活物質85重量部と第2の正極活物質5重量部とを用いる代わりに、正極活物質として $\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{MgO}_{0.05}\text{O}_2$ 90重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、比較例1の角形非水電解質電池を作製した。

【0040】

<比較例2>

正極活物質として $\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{MgO}_{0.05}\text{O}_2$ の代わりに LiMn_2O_4 を用いた以外は、比較例1と同様にして比較例2の角形非水電解質電池を作製した。

【0041】

<測定>

(放電容量)

実施例1ないし17、及び比較例1、2の電池を各10個用意し、25℃、600mAの電流で、充電終止電圧

4. 2 V、放電終止電圧2.5 Vの条件で充放電を行い、放電容量を求め、表1にまとめた。

【0042】

(安全性試験)

上記の電池を用い、25℃、1200 mAの電流で、充

電終止電圧10.0 Vまで過充電をし、そのときの電池の状態を観察し、安全弁の作動した電池数を表1にまとめた。

【0043】

【表1】

電池	第1の正極活物質		第2の正極活物質		放電容量 (mAh)	安全弁の 作動した 電池数
	化学式	正極合剤中の 含有量(重量%)	化学式	正極合剤中の 含有量(重量%)		
実施例 1	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{B}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	615	0
実施例 2	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	614	0
実施例 3	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	617	0
実施例 4	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	610	0
実施例 5	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	614	0
実施例 6	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	612	0
実施例 7	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	615	0
実施例 8	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	609	0
実施例 9	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	611	0
実施例 10	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	614	0
実施例 11	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	612	0
実施例 12	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	613	0
実施例 13	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	617	0
実施例 14	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	618	0
実施例 15	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	618	0
実施例 16	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{W}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	609	0
実施例 17	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	565	0
比較例 1	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	90	—	5	620	8
比較例 2	LiMn_2O_4	90	—	5	575	7

【0044】

第2の正極活物質を含有する実施例1ないし17の電池では安全弁の作動した電池が0個なのに対し、第2の正極活物質を含まない比較例1、2では7～8個であった

50

ことから、実施例1ないし17の電池は過充電時に高い安全性を示すことが分かった。これは、以下のように考えることができる。正極の電位が4.3～4.5V (vs. Li^+/Li) 付近になると、第1の正極活物質は

過充電状態となる。しかし、第2の正極活物質として添加した $\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$ が過充電となるのは、5.2V (vs. Li/Li^+) であるため、正極の電位が4.5V (vs. Li/Li^+) 付近になっても、 $\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$ が安全に充電されることにより過充電電流が消費されるため、第1の正極活物質の分解、及び、電解液の分解が抑制される結果、電池の熱逸走が防止されたものと考えられる。

【0045】

<実施例18ないし23>

第1の正極活物質として $\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{Bo}_{0.05}\text{O}_2$ を用いる代わりに、 $\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{MgO}_{0.05}\text{O}_2$ を用い、正極合剤に対する、第1の正極活物質と第2の正極活物質との合計量の割合を一定としながら、両者の含有量を表2に示したように変化させた以外は、実施例1と同様にして、実施例18ないし23の角形非水電解質電池を作製した。これらの電池について、上記と同様の手法により、放電容量試験及び、安全性試験を行った。結果を表2にまとめて示す。

【0046】

【表2】

電池	第1の正極活物質		第2の正極活物質		放電容量 (mAh)	安全弁の 作動した 電池数
	化学式	正極合剤中の 含有量(重量%)	化学式	正極合剤中の 含有量(重量%)		
実施例18	$\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{MgO}_{0.05}\text{O}_2$	89.5	$\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$	0.5	624	5
実施例19	$\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{MgO}_{0.05}\text{O}_2$	89	$\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$	1	625	0
実施例20	$\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{MgO}_{0.05}\text{O}_2$	80	$\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$	10	610	0
実施例21	$\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{MgO}_{0.05}\text{O}_2$	75	$\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$	15	603	0
実施例22	$\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{MgO}_{0.05}\text{O}_2$	70	$\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$	20	600	0
実施例23	$\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{MgO}_{0.05}\text{O}_2$	65	$\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$	25	566	0

【0047】

正極合剤に対する $\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$ の含有量が0.5wt%の実施例18の電池では、5個の電池の安全弁が作動したのに対し、1wt%以上であ

15

る実施例19ないし23の電池においては、安全弁の作動した電池はなかった。ただし、実施例23の電池では、安全弁は作動しなかったが、正極合剤中の $\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$ の含有量が多すぎて、通常使用時の電池の放電容量が低下した。このことから、正極合剤中の $\text{LiCoO}_{0.75}\text{FeO}_{0.25}\text{PO}_4$ の含有量は20wt%以下とすることが好ましい。

【0048】

<実施例24ないし30、及び比較例3ないし6>

16

第1の正極活物質として $\text{LiCoO}_{0.8}\text{NiO}_{0.15}\text{Bo}_{0.05}\text{O}_2$ の代わりに、表3に示した化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例24ないし30、及び比較例3ないし6の角形非水電解質電池を作製した。これらの電池について、上記と同様の手法により、放電容量試験及び、安全性試験を行った。結果を表3にまとめて示す。

【0049】

【表3】

電池	第1の正極活物質		第2の正極活物質		放電容量 (mAh)	安全弁の 作動した 電池数
	化学式	正極剤中の 含有量(重量%)	化学式	正極剤中の 含有量(重量%)		
実施例24	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	621	0
実施例25	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.17}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	617	0
実施例26	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.13}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	611	0
実施例27	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.11}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	609	0
実施例28	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	609	0
比較例 3	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	622	1
比較例 4	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.09}\text{Mg}_{0.11}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	587	0
実施例29	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	610	0
実施例30	$\text{LiNi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	635	0
比較例 5	LiCoO_2	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	611	3
比較例 6	LiNiO_2	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	5	633	2

【0050】

一般式 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1-a-b}\text{O}_2$ で表される
 第1の正極活物質について、 $0.9 \leq a+b \leq 0.99$
 とした実施例24ないし28では安全弁が作動した電池

50 がなかったのに対し、 $a+b=1$ とした $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ を第1の正極活物質とした比較例3では
 1個の電池について安全弁が作動した。これは、M1と
 してMgが結晶中に添加されることにより、結晶構造が

安定するためと考えられる。結晶構造が安定することにより、結晶構造が変化する電位が貴なものとなる結果、より貴な電位においても安全に充電を行うことができると考えられる。

【0051】

他方、 $a+b=0.89$ とした $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.09}\text{Mg}_{0.11}\text{O}_2$ を第1の正極活物質とした比較例4では放電容量が587mAhと、著しく低下した。これは、M1としてMgが結晶中に添加されることにより放電容量が低下したことによると考えられる。

【0052】

以上より、一般式 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1-a-b}\text{O}_2$ で表される第1の正極活物質においては、 $0.9 \leq a+b \leq 0.99$ であることが好ましい。

【0053】

一般式 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1-a-b}\text{O}_2$ で表される第1の正極活物質において、 $a=0.95$ 、 $b=0$ とした $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ を第1の正極活物質として使用した実施例29では、安全弁が作動した電池がなかったのに対し、 $a=1$ 、 $b=0$ とした LiCo 20 O_2 を第1の正極活物質として使用した比較例5では、3個の電池で安全弁が作動した。これは、前述のように、これは、M1としてMgが結晶中に添加されることにより、結晶構造が安定したことによると考えられる。

【0054】

同様に、 $a=0$ 、 $b=0.95$ とした $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ を第1の正極活物質として使用した実施例30では、安全弁が作動した電池がなかったのに対し、 $a=0$ 、 $b=1$ とした LiNiO_2 を第1の正極活物質として使用した比較例6では、2個の電池で安全弁が作動した。

【0055】

以上より、一般式 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1-a-b}\text{O}_2$ で表される第1の正極活物質においては、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ であることが好ましい。

【0056】

<実施例31ないし49>

第1の正極活物質として $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{B}_{0.05}\text{O}_2$ を用いる代わりに、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ を用い、第2の正極活物質として $\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ の代わりに表4に示した化合物を用いた以外は実施例1と同様にして角形非水電解質電池を作製した。これらについて、上記と同様の手法により、放電容量及び安全性試験を行った。結果について表4にまとめて示す。

【0057】

【表4】

電池	第1の正極活物質		第2の正極活物質		放電容量 (mAh)	安全弁の 作動した 電池数
	化学式	正極合剤中の 含有量(重量%)	化学式	正極合剤中の 含有量(重量%)		
実施例31	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{PO}_4$	5	615	0
実施例32	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{PO}_4$	5	612	0
実施例33	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4$	5	609	0
実施例34	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$	5	618	0
実施例35	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{PO}_4$	5	611	0
実施例36	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{PO}_4$	5	615	0
実施例37	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{PO}_4$	5	615	0
実施例38	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{PO}_4$	5	613	0
実施例39	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{PO}_4$	5	610	0
実施例40	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{PO}_4$	5	611	0
実施例41	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{PO}_4$	5	617	0
実施例42	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{PO}_4$	5	612	0
実施例43	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$	5	611	0
実施例44	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$	5	611	0
実施例45	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$	5	609	0
実施例46	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	5	618	0
実施例47	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$	5	615	0
実施例48	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$	5	616	0
実施例49	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	LiNiVO_4	5	616	0

【0058】

実施例31ないし49では、全ての電池において安全弁が作動しなかったことから、優れた過充電特性を持つことがわかった。すなわち、第2の正極活物質として、一

般式 $\text{LiCo}_c\text{M}_{2(1-c)}\text{PO}_4$ ($0.5 \leq c \leq 1$ 、M、
2はTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、
Zr、Nb、Mo、W、Geからなる群から選択される
少なくとも一種の元素)で表される化合物、一般式Li

23

$Mn_{2-d}M_3dO_4$ ($0 < d \leq 0.5$, M_3 はCr、Fe、Co、Ni、Cu、Znからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物、及びLiNiVO₄からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むものを用いることにより、優れた過充電特性を有する非水電解質電池を得ることができることがわかった。

【0059】

<実施例50ないし56、及び比較例7ないし11>
第1の正極活物質としてLiCo_{0.8}Ni_{0.15}B

24

o.₀₅O₂の代わりにLiCo_{0.8}Ni_{0.15}Mg_{0.05}O₂を用い、第2の正極活物質としてLiCo_{0.75}Fe_{0.25}PO₄の代わりに表5に示す化合物を用いた以外は実施例1と同様にして角形非水電解質電池を作製した。これらの電池について上述と同様の方法で放電容量と安全性試験を行った。結果は、表5にまとめて示す。

【0060】

【表5】

電池	第1の正極活物質		第2の正極活物質		放電容量 (mAh)	安全弁の 作動した 電池数
	化学式	正極合剤中の 含有量(重量%)	化学式	正極合剤中の 含有量(重量%)		
実施例50	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	LiCoPO_4	5	616	0
実施例51	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	5	617	0
実施例52	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$	5	611	0
比較例 7	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$	5	613	2
比較例 8	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$	5	615	2
比較例 9	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	LiFePO_4	5	616	5
実施例53	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	5	615	0
実施例54	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	5	612	0
実施例55	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiMn}_{1.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_4$	5	619	0
実施例56	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiMn}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$	5	619	0
比較例10	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	LiMn_2O_4	5	623	8
比較例11	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	85	$\text{LiMn}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$	5	618	2

【0061】

一般式 $\text{LiCo}_c\text{M}_{2(1-c)}\text{PO}_4$ ($0.5 \leq c \leq 1$ 、
M2はTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Z
n、Zr、Nb、Mo、W、Geからなる群から選択さ

れる少なくとも一種の元素)で表される化合物を第2の
正極活物質として用いた実施例50ないし52では、全
ての電池において安全弁が作動しなかった。このことか
ら、一般式 $\text{LiCo}_c\text{M}_{2(1-c)}\text{PO}_4$ ($0.5 \leq c \leq$

1、M2はTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、W、Geからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物を第2の正極活物質として用いることにより、優れた過充電特性を有する非水電解質電池を得ることができることが分かった。しかし、cの値が0.4である比較例7、及びcの値が0.2である比較例8では2個の電池で安全弁が作動し、cの値が0である比較例9では5個の電池で安全弁が作動した。このように、cの値が0.5より小さい場合には、安全性に劣ることが分かった。

【0062】

一般式 $\text{LiMn}_{2-d}\text{M}_3\text{O}_4$ ($0 < d \leq 0.5$ 、M3はCr、Fe、Co、Ni、Cu、Znからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物を第2の正極活物質として用いた実施例53ないし56では、全ての電池において安全弁が作動しなかった。これに対し、 $d=0$ とした LiMn_2O_4 を第2の正極活物質として使用した比較例10では、8個の電池で安全弁が作動した。また、 $d=0.6$ とした $\text{LiMn}_{1.4}\text{CrO}_4$ を第2の正極活物質として使用した比較例11でも、2個の電池で安全弁が作動した。このことから、一般式 $\text{LiMn}_{2-d}\text{M}_3\text{O}_4$ ($0 < d \leq 0.5$ 、M3はCr、Fe、Co、Ni、Cu、Znからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物を第2の正極活物質として用いることにより、優れた過充電特性を有する非水電解質電池を得ることができることが分かった。

【0063】

<まとめ>

以上より、第1の正極活物質が、一般式 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{M}_{11-a-b}\text{O}_2$ (ただし、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0.9 \leq a+b \leq 0.99$ 、M1は、B、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Wからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物、又は、一般式 $\text{Li}_{a+b}\text{M}_b\text{Mn}_{2-a-b}\text{O}_4$ (ただし、 $0 < a \leq 0.2$ 、 $0 < b \leq 0.15$ 、MはMn以外の少なくとも一種の元素)で表される化合物を含み、第2の正極活物質が、一般式 $\text{LiCo}_c\text{M}_2\text{1-cPO}_4$ ($0.5 \leq c \leq 1$ 、M2はTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、C

u、Zn、Zr、Nb、Mo、W、Geからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物、一般式 $\text{LiMn}_{2-d}\text{M}_3\text{O}_4$ ($0 < d \leq 0.5$ 、M3はCr、Fe、Co、Ni、Cu、Znからなる群から選択される少なくとも一種の元素)で表される化合物、及び LiNiVO_4 からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことにより、過充電時の安全性に優れた非水電解質電池を得ることができる。

【0064】

10 <他の実施形態>

本発明は上記記述及び図面によって説明した実施形態に限定されるものではなく、例えば次のような実施形態も本発明の技術的範囲に含まれ、さらに、下記以外にも要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

【0065】

上記した実施形態では、角形非水電解質電池1として説明したが、電池構造は特に限定されず、円筒形、袋状、リチウムポリマー電池等としてもよいことは勿論である。

【0066】

【発明の効果】

本発明によれば、優れた過充電特性を備えた非水電解質電池を得ることができる。

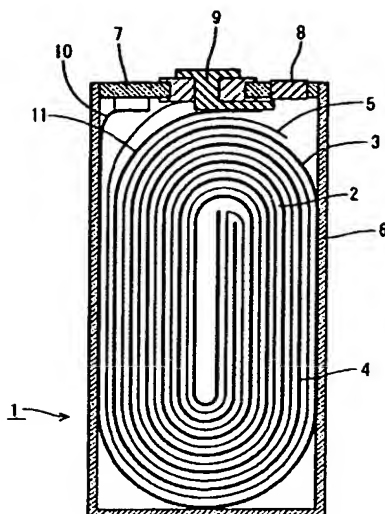
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態の角形非水電解質電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1…角形非水電解質電池
- 2…電極群
- 3…正極
- 4…負極
- 5…セパレータ
- 6…電池ケース
- 7…電池蓋
- 8…安全弁
- 9…負極端子
- 10…正極リード
- 11…負極リード

【図1】



- 1…角形非水電解質電池
 2…電極群
 3…正極
 4…負極
 5…セパレータ
 6…電池ケース
 7…電池蓋
 8…安全弁
 9…負極端子
 10…正極リード
 11…負極リード

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AK19 AL06 AL07 AL08 AL12 AL16 AL18 AM02
 AM03 AM04 AM05 AM07 AM11 AM16 BJ02 BJ14 BJ27 DJ08
 EJ04 EJ12 HJ01 HJ02
 5H050 AA03 BA16 BA17 CA08 CA09 CA29 CB07 CB08 CB09 CB12
 CB20 CB29 DA10 DA11 EA10 EA24 FA05 HA01 HA02